

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 11 日 (11.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/020377 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 37/82, 39/16 (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目25番2号ブリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009604
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 29 日 (29.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-248141 2002 年 8 月 28 日 (28.08.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平野 和幸 (HIRANO, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 緒方 宣夫 (OGATA, Norio) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BISPHENOL A

(54) 発明の名称: ビスフェノールAの製造方法

(57) Abstract: A process for bisphenol A production in which when bisphenol A is taken out of a reaction mixture, a high-purity adduct of bisphenol A with phenol is rapidly and efficiently recovered from the mother liquor resulting from the reaction. The process for producing bisphenol A comprises crystallizing a bisphenol A/phenol adduct from a bisphenol A phenol solution obtained by reacting phenol with acetone in the presence of an acid catalyst, subjecting the resultant slurry to solid-liquid separation, and then removing the phenol from the solid ingredient, wherein the phenol slurry solution of bisphenol A which contains the bisphenol A/phenol adduct in the form of crystals having an average particle diameter of 0.05 to 1 mm is poured on a filter and filtered under vacuum in an inert gas stream having an oxygen content of 5,000 ppm by volume or lower at 30 to 80°C to form a layer of the bisphenol A/phenol adduct in the form of crystals.

(57) 要約: ビスフェノールAの製造方法において、反応混合物からビスフェノールAを取出す際に、ビスフェノールAとフェノールとの付加物を高純度で迅速に効率良く反応母液から回収する。酸触媒の存在下にフェノールとアセトンとを反応させて得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、生成したスラリーを固液分離後、固体成分からフェノールを除去するビスフェノールAの製造方法において、平均粒径が0.05～1mmのビスフェノールAとフェノールとの付加物を結晶状態で含有するビスフェノールAのフェノールスラリー溶液をフィルター上に注ぎ、酸素含量が5,000容量ppm以下の不活性ガス気流中30～80℃の雰囲気下で、減圧下で濾過することにより、結晶状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物層を形成させる。

WO 2004/020377 A1

明 細 書

ビスフェノール A の製造方法

技術分野

本発明は、ビスフェノール A [2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン] の製造方法に関し、より詳しくは該製造方法におけるビスフェノール A とフェノールとの付加物の効率的な分離方法に関する。

背景技術

ビスフェノール A はポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチック、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物であることが知られており、近年その需要はますます増大する傾向にある。

このビスフェノール A は、酸性触媒及び場合により用いられる硫黄化合物などの助触媒の存在下に、過剰のフェノールとアセトンとを縮合させることにより製造される。

反応混合物からビスフェノール A を取出す方法としては、反応混合物から直接に粗結晶状で分離する方法や、反応混合物からアセトン、水等を除去した後の液状混合物を濃縮・冷却することでビスフェノール A とフェノールとの付加物を析出させ分離する方法（特開昭 51-91240 号公報、特開昭 57-77637 号公報等）が知られている。

前者の反応混合物から直接に粗結晶状で分離する方法ではビスフェノール A が微結晶質で何回も洗浄する必要がある、ロスが多い等の欠点がある。

このため現状では、後者のビスフェノール A とフェノールとの付加物を析出させ分離する方法が主流となっている。この場合、ビスフェノール A

とフェノールとの付加物を晶析させ、濾過や遠心分離機を用いる公知の固液分離法により、母液からの結晶の分離が行なわれている（特開昭 57-77637 号公報、特開平 5-331088 号公報、特開昭 63-275539 号公報、特開平 6-107578 号公報、特開平 6-306002 号公報等）。

上記の固液分離法において、濾過法による分離では吸引式ベルトフィルターやドラムフィルターが使用できるが（特開平 6-306002 号公報）、その際に短時間で結晶表面の母液の除去や結晶間の含液量を減らすために、高減圧下で吸引しても、含液量の大きな低減は図れない反面、選択されたフィルターの日開きの大きさや濾材の材質によっては、ビスフェノール A とフェノールとの付加物による濾過フィルターの日詰まりや濾材が損傷し運転の障害を招く。一方、極端な低減圧下では、ビスフェノール A とフェノールの付加物から母液を分離するのに著しく時間を要する。また、母液中の不純物が次の工程に同伴され、運転負荷の増大や製品の品質低下の原因ともなる。さらに、スラリーや洗浄液はフェノールを主成分とするため、30℃未満ではフェノールの析出や、ビスフェノール A とフェノールとの付加物や濾材への付着がおこるので好ましくない。

遠心分離機を使用する方法（特開平 6-107578 号公報、特開平 6-306002 号公報）は結晶間にある含液量を下げ、より乾燥した付加体を得る上では好ましいが、遠心負荷がかかるため、結晶の破碎などが起こり母液や洗浄液等の置換効率が濾過法に比べて悪くなる。したがって、大量の製品を処理する際に、純度を上げるために一般的には複数個の機器を用いて洗浄を繰り返すことが必須で、機器数の増加や運転時間の延長をもたらす、経済的に好ましくない。

発明の開示

本発明は、以上の如き状況に鑑みなされたもので、ビスフェノールAの製造方法において、反応混合物からビスフェノールAを取出す際に、ビスフェノールAとフェノールとの付加物を高純度で迅速に効率良く反応母液から回収することを目的とするものである。

発明者らは、上記課題を有するビスフェノールAの製造方法について鋭意検討した結果、ビスフェノールAのフェノールスラリー溶液をフィルター上に注ぎ、特定の条件で、結晶状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物層を形成させることにより、高純度のビスフェノールAとフェノールとの付加物を効率的に得ることができることを見出し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

1. 酸触媒の存在下にフェノールとアセトンを反応させて得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、生成したスラリーを固液分離後、固体成分からフェノールを除去するビスフェノールAの製造方法において、平均粒径が0.05～1mmのビスフェノールAとフェノールとの付加物を結晶状態で含有するビスフェノールAのフェノールスラリー溶液をフィルター上に注ぎ、酸素含量が5,000容量ppm以下の不活性ガス気流中30～80℃の雰囲気下で、減圧下で濾過することにより、結晶状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物層を形成させることを特徴とするビスフェノールAの製造方法。
2. 減圧状態が30～95kPaである前記1記載のビスフェノールAの製造方法。
3. 不活性ガスが窒素である前記1記載のビスフェノールAの製造方法。
4. フィルターが吸引式無端ベルトフィルターである前記1～3のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。

発明を実施するための最良の形態

本発明のビスフェノールAの製造方法においては、(A) フェノールとアセトンの反応工程、(B) 副生水および未反応原料の低沸点物質除去工程、(C) ビスフェノールAの濃縮工程、(D) 晶析・固液分離工程、(E) ビスフェノールAとフェノールとの1:1付加物（以下、フェノールアダクトと称することがある。）の溶解、晶析・固液分離工程、(F) 加熱熔融工程、(G) ビスフェノールAの脱フェノール工程および(H) 造粒工程を経てビスフェノールAが製造される。

次に、ビスフェノールAの製造方法における各工程について説明する。

(A) 反応工程

この反応工程においては、酸性触媒の存在下、過剰のフェノールとアセトンを縮合させて、ビスフェノールAを生成させる。上記酸性触媒としては、酸型イオン交換樹脂を用いることができる。この酸型イオン交換樹脂としては、特に制限はなく、従来ビスフェノールAの触媒として慣用されているものを用いることができるが、特に触媒活性などの点から、スルホン酸型陽イオン交換樹脂が好適である。

該スルホン酸型陽イオン交換樹脂については、スルホン酸基を有する強酸性陽イオン交換樹脂であればよく特に制限されず、例えばスルホン化スチレンージビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドスルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアルデヒドスルホン酸樹脂などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本工程においては、上記酸型イオン交換樹脂と共に、通常助触媒として、メルカプタン類が併用される。このメルカプタン類は、分子内にSH基を遊離の形で有する化合物を指し、このようなものとしては、アルキルメル

カプタンや、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基などの置換基一種以上を有するアルキルメルカプタン類、例えばメルカプトカルボン酸、アミノアルカンチオール、メルカプトアルコールなどを用いることができる。このようなメルカプタン類の例としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、チオグリコール酸、 β -メルカプトプロピオン酸などのチオカルボン酸、2-アミノエタンチオールなどのアミノアルカンチオール、メルカプトエタノールなどのメルカプトアルコールなどが挙げられるが、これらの中で、アルキルメルカプタンが助触媒としての効果の点で、特に好ましい。また、これらのメルカプタン類は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのメルカプタン類は、前記酸型イオン交換樹脂上に固定化させ、助触媒として機能させることもできる。

前記メルカプタン類の使用量は、一般に原料のアセトンに対して、0.1～20モル%、好ましくは、1～10モル%の範囲で選定される。

また、フェノールとアセトンとの使用割合については特に制限はないが、生成するビスフェノールAの精製の容易さや経済性などの点から、未反応のアセトンの量はできるだけ少ないことが望ましく、したがって、フェノールを化学量論的量よりも過剰に用いるのが有利である。通常、アセトン1モル当たり、3～30モル、好ましくは5～15モルのフェノールが用いられる。また、このビスフェノールAの製造においては、反応溶媒は、反応液の粘度が高すぎたり、凝固して運転が困難になるような低温で反応させる以外は、一般に必要なではない。

フェノールとアセトンとの縮合反応は、回分式及び連続式のいずれであってもよいが、酸型イオン交換樹脂を充填した反応塔に、フェノールとアセトンとメルカプタン類（メルカプタン類が酸型イオン交換樹脂に固定化

されない場合)を連続的に供給して反応させる固定床連続反応方式を用いるのが有利である。この際、反応塔は1基でもよく、また2基以上を直列に配置してもよいが、工業的には、酸型イオン交換樹脂を充填した反応塔を2基以上直列に連結し、固定床多段連続反応方式を採用するのが、特に有利である。

この固定床連続反応方式における反応条件について詳細に説明する。

まず、アセトン／フェノールのモル比は、通常 $1/30 \sim 1/3$ 、好ましくは $1/15 \sim 1/5$ の範囲で選ばれる。このモル比が $1/30$ より小さい場合、反応速度が遅くなりすぎるおそれがあり、 $1/3$ より大きいと不純物の生成が多くなり、ビスフェノールAの選択率が低下する傾向がある。一方、メルカプタン類が酸型イオン交換樹脂に固定化されない場合、メルカプタン類／アセトンのモル比は、通常 $0.1/100 \sim 20/100$ 、好ましくは $1/100 \sim 10/100$ の範囲で選ばれる。このモル比が $0.1/100$ より小さい場合、反応速度やビスフェノールAの選択率の向上効果が十分に発揮されないおそれがあり、 $20/100$ より大きいとその量の割りには効果の向上はあまり認められない。

また、反応温度は、通常 $40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 110^{\circ}\text{C}$ の範囲で選ばれる。該温度が 40°C 未満では反応速度が遅い上、反応液の粘度が極めて高く、場合により、固化するおそれがあり、 150°C を超えると反応制御が困難となり、かつビスフェノールA (p, p' - 体) の選択率が低下する上、触媒の酸型イオン交換樹脂が分解又は劣化することがある。さらに、原料混合物のLHSV (液空間速度) は、通常 $0.2 \sim 30 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ の範囲で選ばれる。

(B) 低沸点物質除去工程

低沸点物質除去工程においては、前記の(A)工程の反応工程で得られたビスフェノールAを含む反応混合液を、実質上酸型イオン交換樹脂が含

まれない状態、すなわち回分反応方式の場合は該触媒を濾過などにより除去し、固定床連続反応方式の場合は、そのままの状態です低沸点物質除去処理が施される。

この工程においては、通常、まず、蒸留塔を用いた減圧蒸留により、未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタンなどの低沸点物質を除去することが行われる。

この減圧蒸留は、一般に圧力6.5～80kPa、温度70～180℃の条件で実施される。この際、未反応フェノールが共沸し、その一部が上記低沸点物質と共に、蒸留塔の塔頂より系外へ除かれる。この蒸留においては、ビスフェノールAの熱分解を防止するために、使用する加熱源の温度は190℃以下とすることが望ましい。また、機器の材料としては、一般にSUS304、SUS316及びSUS316Lが用いられる。

(C) 濃縮工程

反応混合物から低沸点物質を除いた塔底液には、ビスフェノールA及びフェノールなどが含まれており、減圧蒸留によりフェノールを留去させ、ビスフェノールAを濃縮する。この濃縮条件については特に制限はないが、通常温度100～170℃程度及び圧力5～70kPaの条件で行なわれる。この温度が100℃より低いと高真空が必要となり、170℃より高いと次の晶析工程で余分の除熱が必要となり、好ましくない。また、濃縮残液中のビスフェノールAの濃度は、好ましくは20～50質量%、より好ましくは20～40質量%の範囲である。この濃度が20質量%未満ではビスフェノールAの回収率が低く、50質量%を超えると晶析後のスラリー移送が困難となるおそれがある。

(D) 晶析・固液分離工程

この晶析・固液分離工程で、固液分離工程の条件が本発明の特徴である。晶析・固液分離工程は、上記(C)工程の濃縮工程で得られた濃縮残液

から、フェノールアダクトを晶析・分離する工程である。

この工程においては、まず、上記濃縮残液を40～70℃程度に冷却し、フェノールアダクトを晶析させ、スラリーとする。この際の冷却は、外部熱交換器を用いて行ってもよく、また、濃縮残液に水を加え、減圧下での水の蒸発潜熱を利用して冷却する真空冷却晶析法によって行ってもよい。この真空冷却晶析法においては、該濃縮残液に、水を3～20質量%程度添加し、通常温度40～70℃、圧力4～16kPaの条件で晶析処理が行われる。上記水の添加量が3質量%未満では除熱能力が十分ではなく、20質量%を超えるとビスフェノールAの溶解ロスが大きくなり、好ましくない。このような晶析操作において、晶析温度が40℃未満では晶析液の粘度の増大や固化をもたらすおそれがあり、70℃を超えるとビスフェノールAの溶解ロスが大きくなり、好ましくない。

晶析されたフェノールアダクトを含むスラリーは、平均粒径が0.05～1mm（好ましくは0.1～0.9mm）のフェノールアダクトを結晶状態で含有し、本発明では濾過法により、フェノールアダクトと、反応副生物を含む晶析母液とに分離する。平均粒径が0.05mm未満であると、結晶の表面積が大きくなるので、洗浄効果の悪化につながり、1mmを超えると、沈降速度が速くなり、輸送配管の下部に滞留しやすくなるので好ましくない。濾過法は洗浄の際に遠心分離法よりも溶媒置換率が高くてできるので、結晶の表面や結晶間に含まれている不純物を効果的に除去することができる。濾材から抜け出た微結晶を含む晶析母液は、そのまま一部を反応器へリサイクルしたり、少なくとも一部をアルカリ分解処理して、フェノールとイソプロペニルフェノールとして回収してもよい。また、一部又は全部を異性化して、晶析原料にリサイクルすることもできる（特開平6-321834号参照）。

本発明においては、その最初の晶析・固液分離の際に、上記のように濾

過法が採用され、通常使用されるドライフィルター、トレイフィルター、吸引式ベルトフィルターが使用でき、特に吸引式無端ベルトが好ましい。

このようにビスフェノールAとフェノールとの付加物が結晶状態で含有するビスフェノールAのフェノールスラリー溶液（1）をフィルターで濾過することにより該フィルター上に結晶状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物層を形成させ、次いで該付加物層を洗浄液にて洗浄する。この洗浄液には、前記（C）工程の濃縮工程で得られた回収フェノールや、次の（E）のフェノールアダクトの溶解、晶析・固液分離工程で用いた後の洗浄水を用いることができる。

この際、速やかに、かつ、溶媒置換率を高めるため、上記の濾過及び洗浄操作を減圧下で実施する必要がある。減圧度が低すぎると、フェノールアダクトと母液とが分離しなかったり、多大の時間を要する。一方、強く減圧にし過ぎると、フィルターへの負荷が大きくなり、故障の原因となる。好ましい減圧度は30～95 kPa、より好ましくは40～90 kPaである。

また、濾過器を含む雰囲気を30～80℃にする必要がある。好ましくは35～50℃である。適切な加温状態でなければ、母液や洗浄液の主成分はフェノールなので、母液や洗浄液の凝固や、逆に晶析したフェノールアダクトの溶解が起こる。

さらに、濾過操作においては気液の混合が起こるので、酸素のようにビスフェノールAやフェノールに後の工程で影響する物質を雰囲気から極力除いておくことが好ましく、酸素が5,000容量ppm以下、好ましくは3,000容量ppm以下の不活性ガスの気流中で実施することが重要である。なお、不活性ガスは特に限定されないが、経済的には窒素が好ましい。

晶析・固液分離は、高純度の製品を得るために、複数回繰り返すことが

有効である。すなわち、本発明では、(D) 晶析・固液分離工程と、次の (E) フェノールアダクトの溶解、晶析・固液分離工程とを1回以上繰り返したのち、(F) 工程を経て (G) の脱フェノール工程に移る。

(E) フェノールアダクトの溶解、晶析・固液分離工程

(D) 工程で晶析・分離されたフェノールアダクトを、フェノール含有溶液を用いて溶解する。この工程において用いられるフェノール含有溶液としては特に制限はなく、例えば前記 (C) 工程の濃縮工程で得られた回収フェノール、(D) 工程の晶析・固液分離工程で生成するフェノールアダクトの洗浄液、本 (E) 工程以降の工程で生成する、晶析したフェノールアダクトの固液分離における母液や該フェノールアダクトの洗浄液などを挙げることができる。

この工程においては、(D) 工程で得られたフェノールアダクトに上記フェノール含有溶液を加え、80～110℃程度に加熱し、該フェノールアダクトを加熱溶解させ、晶析操作に好ましいビスフェノールA濃度を有するビスフェノールA含有溶液を調製する。このように洗浄後の付加物層をフェノールに溶解後、晶析させることにより、ビスフェノールAとフェノールとの付加物を結晶状態で含有するビスフェノールAのフェノールスラリー溶液 (2) が得られる。

こうして調製されたビスフェノールAのフェノールスラリー溶液 (2) は、比較的低い温度でも粘度が低くて取扱いが比較的容易であり、フィルターでの濾過に適している。このようにして、フェノールアダクトの溶解、晶析・固液分離を複数回繰り返す。

(F) 加熱溶融工程

加熱溶融工程は、上記 (E) 工程で晶析・分離されたフェノールアダクトを加熱溶融する工程である。この工程では、フェノールアダクトを100～160℃程度に加熱・溶融して液状混合物となる。

(G) 脱フェノール工程

脱フェノール工程は減圧蒸留によってフェノールを留去し、熔融状態のビスフェノールAを回収する工程である。上記減圧蒸留は、一般に圧力1.3～13.3 kPa、温度150～190℃の範囲の条件で実施される。残存フェノールは、さらにスチームストリッピングにより除去することができる。

(H) 造粒工程

造粒工程においては、上記(G)工程で得られた溶解状態のビスフェノールAを、スプレードライヤーなどの造粒装置により、液滴にし、冷却固化して製品とする工程である。該液滴は噴霧、散布などにより形成され、窒素や空気などによって冷却される。

実施例

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

〔製造例1〕

陽イオン交換樹脂が600g充填された反応器に、フェノールを4,600g/hr、アセトンを280g/hr及びエチルメルカプタンを16g/hrの速度で温度を75℃に維持しながら、連続的に供給した。反応混合物は、未反応アセトンを主とした低沸点物質を除去するための低沸点物質成分除去工程に送り、未反応アセトンを主とした低沸点減分が除去された。低沸点減分除去工程から生成したビスフェノールA及び未反応フェノールを主とした反応生成物が4,640g/hrで得られた。この反応生成物は、165℃、53.3kPaの条件でフェノールを一部除去して、ビスフェノールAの濃度が30質量%となるように濃縮調整した。このビスフェノールA濃縮液に5質量%の水を加え、攪拌下45℃の条件で冷却

晶析し、フェノールとアダクトを晶析した。このフェノールアダクトの結晶状態の平均粒径は0.1 mmであった。

〔実施例 1〕

製造例 1 で得られたビスフェノール A とフェノールとのスラリー液（液温 45℃）3,000 g を、酸素 1,200 容量 ppm を含む 50℃の窒素雰囲気下、63 μm のステンレス金網を敷いた約 46℃に加温した濾過器に注いで、80 kPa で 60 秒吸引濾過した。フェノールアダクトと母液とに分離され、ステンレス金網上に厚み約 8.4 mm、含液率 25 質量%の湿潤ケーキが得られた。この湿潤ケーキを窒素気流中、室温で減圧下に 24 時間乾燥させた後、得られたアダクトの平均粒径を測定したところ 0.3 mm であった。また、アダクトを溶融しハーゲン色数を測定した結果、APHA 5 であった。

〔比較例 1〕

実施例 1 において、80 kPa で吸引する代わりに、常圧のままでスラリー液を濾過器に注いだ。10 分間放置したが、沈殿物と上澄み層に分かれたままで濾別できず、ケーキとして分離回収できなかった。

〔比較例 2〕

実施例 1 において、約 46℃に加温した濾過器の代わりに室温（約 20℃）で濾過器にスラリー液を注いだところ、濾過器の周辺にフェノールの析出が見られた。得られた湿潤ケーキを薄層クロマトグラフィーで分析した結果、ビスフェノール A / フェノールの比は 1 / 2.3 であった。これはフェノールアダクト結晶に一部フリーのフェノールを含む混合ケーキであることを示す。

〔比較例 3〕

実施例 1 において、50℃の窒素雰囲気下で約 46℃に加温した濾過器の代わりに、95℃の窒素雰囲気下で約 105℃に加温した濾過器にスラ

リー液を注いだところ、フィルター上部にはフェノールアダクトは殆ど残らず、湿潤ケーキは得られなかった。

〔比較例 4〕

実施例 1 において、酸素 1, 200 容量 ppm を含む 50℃ の窒素雰囲気下で濾過する代わりに空気雰囲気下で濾過し、その後、実施例 1 と同様の方法で処理したフェノールアダクト試料 (APHA 5.5) を窒素雰囲気下 165℃ で熔融し、減圧下でフェノールを留去してビスフェノール A を得た。そのビスフェノール A のハーゲン色数は、APHA 18 であった。

〔実施例 2〕

実施例 1 で得られたフェノールアダクト試料を窒素雰囲気下 165℃ で熔融し、減圧下でフェノールを留去してビスフェノール A を得た。そのビスフェノール A のハーゲン色数は、APHA 10 であった。比較例 4 に比べて、窒素雰囲気下で濾過処理した試料の方が着色が少なく、良好な結果が得られることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明のビスフェノール A の製造方法によれば、ビスフェノール A のフェノールスラリー溶液をフィルター上に注ぎ、特定の条件で、結晶状態のビスフェノール A とフェノールとの付加物層を形成させることにより、高純度のビスフェノール A とフェノールとの付加物を高純度で迅速に効率良く反応母液から回収することができる。また、本発明の本質部分である晶析・固液分離工程で、ろ過するフェノールアダクトの平均粒径を 0.05 ~ 1 mm に限定することで、ろ過効率、洗浄効率が向上し、着色のないビスフェノール A が得られる。

請 求 の 範 囲

1. 酸触媒の存在下にフェノールとアセトンを反応させて得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、生成したスラリーを固液分離後、固体成分からフェノールを除去するビスフェノールAの製造方法において、平均粒径が0.05～1mmのビスフェノールAとフェノールとの付加物を結晶状態で含有するビスフェノールAのフェノールスラリー溶液をフィルター上に注ぎ、酸素含量が5,000容量ppm以下の不活性ガス気流中30～80℃の雰囲気下で、減圧下で濾過することにより、結晶状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物層を形成させることを特徴とするビスフェノールAの製造方法。
2. 減圧状態が30～95kPaである請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。
3. 不活性ガスが窒素である請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。
4. フィルターが吸引式無端ベルトフィルターである請求項1～3のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07C37/82, C07C39/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07C37/82, C07C39/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 522700 A2 (CHIYODA CORP.), 13 January, 1993 (13.01.93), Page 2, lines 3 to 7; examples & JP 5-97743 A & US 5345000 A & DE 69217133 T1 & CN 1069961 A & KR 189205 B1	1-4
Y	JP 5-331088 A (CHIYODA CORP.), 14 December, 1993 (14.12.93), Claim 1; page 6, right column, lines 32 to 36 (Family: none)	1-4
Y	JP 6-306002 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 04 November, 1994 (04.11.94), Claim 1; page 2, left column, lines 41 to 43 (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 October, 2003 (22.10.03)	Date of mailing of the international search report 11 November, 2003 (11.11.03)
------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C07C37/82, C07C39/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C07C37/82, C07C39/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 522700 A2 (CHIYODA CORPORATION) 1993. 01. 13, 第2頁第3行 — 7行, 実施例&JP 5-97743 A&US 5345000 A&DE 69217133 T1&CN 1 069961 A&KR 189205 B1	1-4
Y	JP 5-331088 A (千代田化工建設株式会社) 1993. 12. 14, 請求項 1, 第6頁右欄第32行—36行 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 6-306002 A (出光石油化学株式会社) 1994. 11. 04, 請求項 1, 第2頁左欄第41行—43行 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 10. 03

国際調査報告の発送日

22. 10. 03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

4H

3345

電話番号 03-3581-1101 内線 3443